

Federal Republic of Germany
German Patent Office

Int. Class: C 09 J 7/02
C 09 J 133/04 // C08J 5/18, C08L
21:00,53:02,7:00,9:00
11:00,23:16,23:22,
23:08,31:04,33:08,
27:06,67:02,69:00,
77:12,75:04,83:04,
55:02, (C09J 133/06,
133:24,133:14,133:02
135:00)

GERMAN (OS) 195 31 696 A1
(Provisional Publication)

Serial No.: P 195 31 696.7
Filing Date: Aug. 29, 1995
Laid-Open Date: March 6, 1997

Applicant: BEIERSDORF A.G., 20253 Hamburg, DE

Inventors: to be named later

Title: **Repeated Usage of an Adhesive Film Laminate**

Examination Petition according to § 44 Patent Law has been filed

Cited Publications

DE 33 31 016 C2
US 40 24 312
EP 06 96 628 A2
WO 92 11 333

Abstract

A repeated usage of an adhesive film laminate for preparing adhesive bondings, which may be residue-free separated again by pulling at the laminate in the direction of the plane of bonding, whereby as the laminate, a composition is used comprised of

- a) an elastic carrier substrate with a recovery (or retraction) capability of at least 50%,
- b) an at least one-sided coating of a solvent-based or a hot-melt acrylate pressure-sensitive adhesive or a dispersion acrylate pressure-sensitive adhesive.

DESCRIPTION

The invention deals with the repeated usage of an adhesive film laminate for permitting a removable adhesive bonding, whereby the removing is carried out by pulling at the laminate in the direction of the plane of bonding. Furthermore, the invention deals also with adhesive film laminates suited for this purpose.

Adhesive films for removable adhesive bondings, which may be removed by a pulling in the direction of the plane of bonding, have been known and have been commercially available under the designation "tesa Power Strips". Adhesive bonds prepared therewith, offer a good adhesive strength, but may be separated again without leaving a residue and without causing a damage to the base substrate or to the parts to be bonded as described in DE 33 31 016 C2. In DE 42 33 872 C2, these types of adhesive films have also been described in conjunction with a hook, whereby the hook itself will be reusable. However, in spite of the undisputed advantages of these products, they have the disadvantage, that the adhesive films cannot be reused and, thereby, be repeatedly used. In view of the relatively high price of these adhesive films, this means a substantial disadvantage for the user.

Even in consideration of other features of the state of the art, reusable and, thereby, repeatedly usable products of this kind, cannot be derived.

In WO 92 /11 333 and WO 93 /01 979, removable adhesive tapes have been described having an intermediate carrier substrate of a stretchable but not elastic retractable film. These films may indeed be removed by a pulling in the direction of the plane of bonding. However, a reusability is not possible in any case, since these products will not relax again after the "stripping" to retract and return into the original state. In WO 92 /11 332, removable adhesive tapes have been described, utilizing stretchable and also retractable films as an intermediate carrier substrate, whereby however, a photo-polymerizable acrylate adhesive is exclusively used, which has certain disadvantages and will cause undesirable product properties under practical conditions. For instance, a reproducible crosslinking of the adhesive material is difficult to obtain, resulting in variations of the product properties. Furthermore, an unavoidable residual content of the photo-initiator will remain, which will cause clear changes of the adhesive layer, such as a post-crosslinking, a yellowing and a hardening in particular at a later exposure to sunlight, if e.g. attached to windows, whereby a residue-free peeling will not be achieved anymore. Besides, an unavoidable residual monomer content (at least 1%) may cause health problems, in particular at indoor applications. Furthermore, reaction products of the photo-initiator, in particular methyl benzoate, may tend to migrate and may cause changes of the product properties. The heat of reaction generated during an areal UV-polymerization of acrylates, may cause a damage or swelling of the carrier substrate. A compounding with e.g. resins is only possible to a very limited extent, since these resins will interfere with the UV-polymerization. Furthermore, the inadvertently obtained crosslinking profile of the adhesive layer will also be disadvantageous. Usually, the UV-polymerization is carried out by a UV-radiation of the adhesive coated side. Thereby, the adhesive layer will have a higher crosslinking density at the outer surface than at the bottom facing the carrier substrate. This will result in a reduced tack and a poor anchorage of the adhesive material. At the other hand, if the UV-radiation is carried out through the carrier substrate, which would indeed produce a better tack and also an improved anchorage, the carrier substrate has to be transparent for UV-light. However, many carrier substrates and many SBS /SIS block copolymers are not sufficiently UV-permeable or will be degraded by UV-light.

Therefore, the overall product properties will not assure an extended or longer term adhesive bonding in a consistent quality, and in particular, a residue-free removal, as also

documented in WO 92 /11 332, page 19, table 2, column 6, where adhesive residues are described to remain at the edges of the bonded areas (see footnote a) unless the products tend to tear (see footnote b). Obviously, repeatedly usable products are thereby not predescribed or suggested.

Furthermore, in US 40 24 312, highly stretchable adhesive films have been described, containing a carrier substrate of a highly elastic, thermoplastically processable styrene block-copolymers of the type A - B - A (where A = polystyrene, B = polyisoprene, polybutadiene or its hydrogenation products). The carrier substrate may optimally contain resins, which are compatible with the block polystyrene domains, and which may preferably be added in an amount from 85 to 200 parts per 100 parts of the elastomer. The carrier substrate is at least one-sided coated with an adhesive layer. The elastic deformation of the adhesive tape is at least 200%, the modulus at a 50% elongation is < 13.8 MPa (2000 lbs /inch²). The elastic return (recovery) after a 50% stretching amounts to at least 75%. The pressure-sensitive adhesive composition contains either polyisoprene (e.g. natural rubber) or also synthetic rubber based on styrene block-polymers as used for the carrier substrate, in a blend with adhesive resins and, as the case may be, other components. These adhesive tapes may be easily removed again from the object surface by stretching the tapes in parallel to the plane of the adhesive bond. However, the pressure-sensitive adhesive tapes do not exhibit consistent product properties due to the migration of low-molecular components (resins, plasticizers) between the pressure-sensitive adhesive layer and the employed carrier substrate. The mechanical strength properties of the carrier substrate and the properties of the adhesive composition will be irreversibly changed due to the diffusion of the resins. Therefore, a defined setting and control of the product properties, as essential for technical applications, will not be possible. A repeated usage will also not be possible, since the substrate material coated with the rubber adhesive, when stretched in parallel to the plane of bonding, will retract and snap back immediately after the separation from the base surface, where the adhesive-coated side will be strongly entangled and these rubber coatings cannot be separated anymore. Therefore, repeatedly usable products have neither been described nor suggested in this publication.

The objectives to be achieved by the invention deal with the finding of a solution of the said problem, in particular the finding of a way for permitting a repeated usage of an adhesive laminate.

Accordingly, the invention deals with the repeated usage of an adhesive film laminate as characterized more specifically in the claims.

The elastic carrier substrates are preferably comprised of elastomers with a recovery (retraction) capability of > 50%, most preferably > 80%. During the separation or removal process of the bonded products, elongations from 100 to 400% may occur on the average. However, elongation values of up to 1500% may also occur. The occurring elongation essentially depends on the load-elongation property of the employed type of elastomer, the thickness of the carrier substrate and on the obtained adhesive strength of the adhesive film.

In any case, for a residue-free separation from the base-surface or from the joining surfaces, respectively, the tear-strength of the adhesive film has to be higher than the separation- (or stripping) force. Preferably, the ratio of the tear-strength to the stripping force is > 1.5, most preferably > 2.5.

The tear- (or tensile) strength of the presently described adhesive films depends in particular on the kind and the thickness of the employed carrier films. For carrier films based on styrene block-copolymer with a linear 3-block structure and a block polystyrene content from

about 15 to 40 weight-%, the minimal carrier thickness for double-coated pressure-sensitive adhesive films, is about 50 μm (see examples) at peel adhesion forces of $>$ about 5 N/cm. At a lesser thickness, the tear strength is usually too low for obtaining a residue-free separation. If the object surface exhibits a high adhesion to the employed adhesive film, the required minimal thickness of the carrier substrate is to be increased accordingly.

The preferred elastomers include the following polymers:

1. Styrene Block Copolymers

Styrene-/isoprene- and styrene-/butadiene block copolymers are suitable polymers, as well as their hydrogenation products styrene-ethylene-/butylene- and styrene-ethylene-/propylene block copolymers. The block copolymers according to the invention may be linear SES 3-block copolymers (where S means a polystyrene block, E means an elastomer block), but may also consist of radial and star-like $(SE)_x$ block copolymers (where x means the n-functional coupling component) with $n \geq 3$ and linear $(SE)_n$ block copolymers.

Typical block polystyrene contents are in the range from about 8 to 50 weight-%, preferably from about 15 to 45 weight-%. The SE 2-block content is preferably selected to be $<$ 50%.

2. Natural rubber.
3. Polyisoprene.
4. Polybutadiene.
5. Polychloroprene rubber.
6. Butyl rubber.
7. Silicone rubber.
8. EPDM rubber or ethylene-propylene copolymers.
9. Polyurethanes (e.g. WALOPUR 2201 /Wolff Walsrode, PLATILON UO1 /Atochem, DESMOPAN /Bayer, ELASTOLLAN /Elastogran).
10. Vinyl copolymers.
- 10a Ethylene-vinyl acetate copolymers
(e.g. M. & W. Company: 524 060, Exxon Comp.: EXXTRAFLEX Film).
- 10b Vinyl chloride acrylate copolymers.
11. Polyether esters (e.g. ARNITEL /Akzo, HYTREL /Du Pont).
12. Polyether- and ester amides (e.g. PEBAX /Atochem, GRILON /Ems Chem. Comp.)
13. Polycarbonate-polyester copolymers.
14. Ethylene-acrylate copolymers.
15. ABS - copolymers.

Furthermore, the aforementioned elastomers may also be used as a component in polymer blends. For adjusting the mechanical properties, crosslinking of the aforementioned materials may be advantageous.

Suitable acrylate pressure-sensitive adhesives including suitable additives (such as tackifier resins, fillers, pigments) are as follows:

- Solvent-containing and solvent-free acrylate adhesives:
Copolymers of acrylic- /methacrylic acid and their esters with 1 to 25 C-atoms (in the alcohol component - HLS),
maleic-, fumaric- itaconic acid and their esters, substituted (meth)acrylamide,
as well as vinyl compounds, such as vinyl esters, vinyl acetate, vinyl alcohol and/or its esters.
- Compounds of acrylate copolymers and resins, such as e.g. FORAL 85E;
- Compounds of various acrylate copolymers;
- Compounds of acrylate copolymers and additional polymeric additives;
- Optionally, additives in the form of inorganic and organic materials may also be used according to the invention, such as e.g. glass beads, glass fibers, pigments, anti-aging agents, carbon black, titanium dioxide, etc.

The employed acrylate copolymers are usually to be crosslinked for achieving a sufficient cohesive strength. For obtaining a uniform crosslinking density across the entire layer thickness, thermally initiated crosslinking processes are suited, e.g. by forming crosslinks via metal chelates. A very homogeneous crosslinkage profile may also be obtained by means of an E-beam radiation. The control parameter for the crosslinking density profile is given by the acceleration potential of the E-beam radiation source. Depending on the areal weight of the adhesive film to be radiated, a one-sided radiation may be chosen (preferably at low areal weights, but also at higher areal weights, if a sufficiently high acceleration potential is available) or a both-sided E-beam radiation (preferably at high areal weights and low acceleration potentials) for achieving a homogeneous crosslinking density.

Due to their higher molecular weights, the dispersion acrylates exhibit a higher cohesive strength, which is sufficient for the presently described applications, whereby in general, no additional crosslinking will be necessary.

For improving the anchorage of the adhesive layer onto the intermediate carrier substrate, this substrate may be subjected to a physical and/or chemical pretreatment (a primer treatment). Suitable pretreatment methods include e.g. the corona-, the flame-, the plasma-treatment, as well as also a fluorine treatment.

The products to be employed according to the invention exhibit a series of advantages over the products of the state of the art.

In comparison to natural rubber- and synthetic rubber based pressure-sensitive adhesives with olefinic double bonds (DE 33 31 016, US 40 24 312 and others), an advantage is seen:

- in the high anti-aging stability, i.e. in particular, no loss or increase of the properties, such as the initial tack (finger tack), adhesive strength and shear strength after an aging, even after a strong exposure to sunlight or ozone,
- in the high degree of transparency while showing the lowest degree of its own coloring, i.e. water-clear transparent systems may be realized.

In comparison to 3-layer laminates with a synthetic rubber pressure-sensitive adhesive based on styrene block polymers (US 40 24 312 and others), an advantage is seen:

- in the absence of low-molecular adhesive components, whereby a migration will not exist anymore between the laminate layers of the adhesive film and the surface of the object to be bonded.

In comparison to mono-layer laminates and systems with non-elastic intermediate carrier substrates (DE 33 31 016, WO 92 /11 333 and others), an advantage is seen in:

- the separate control of adhesion and tear strength, since the adhesion may be primarily controlled by the outer adhesive coating layer, while the tear-strength may be controlled by the interior middle layer;
- the broad adjustability of the separation forces (stripping forces) for obtaining a residue-free separation due to the great variability of the modulus of elasticity of the available elastic middle layers (carrier substrate layers).

In comparison to UV-polymerization /UV-crosslinked pressure-sensitive adhesive materials (WO 92 /11 332), an advantage is seen in the following:

- There is no danger of a post-crosslinking, in particular due to a sunlight exposure as occurring in the presence of residual amounts of the UV-initiator. There are no residues of toxic and hazardous components, as usually employed in UV-polymerized or crosslinked systems.
- Specifically colored pressure-sensitive adhesive materials may be readily realized.
- The incorporation of fillers into the pressure-sensitive adhesive composition is possible without problems.
- The usage of a mixture of already polymerized copolymers is possible without problems.

In General:

- The products are easily prepared in a production-scale process, since conventional coating methods are employed.
- Elastic intermediate carrier substrates with an elastic recovery > about 90% may be repeatedly employed, if using also a sufficiently age-stabilized pressure-sensitive adhesive composition, since the layer thickness, which essentially determines the product quality (tackiness, adhesive strength, shear-strength), will be restored again to the original extent at the almost complete elastic recovery. In contrast to rubber-based pressure-sensitive adhesives, the auto-adhesive properties of acrylate copolymers may be easier adjusted, whereby the adhesive will also permit a repeated separation of the adhesive bond.
- Furthermore, the acrylate compositions employed according to the invention may be well anchored on visco-elastic carrier substrates, since they may be applied as a solution, a melt or a dispersion. Besides, these compositions do not have a UV-typical crosslink profile. The crosslink density is uniform within the entire adhesive layer. The particularly good anchorage of the products has been proven in adhesion tests on steel and by the unsuccessful delamination experiments. In contrast to UV-polymerized products, the products according to the invention do not leave adhesive residues on base-substrates, such as steel. The anchorage of the adhesive layer may be further improved by subjecting the carrier substrate to a respective pretreatment (e.g. corona treatment, flame treatment, plasma treatment, primer coating).

In the following, the invention shall be further explained by describing execution examples without intending to unnecessarily restrict the scope of the invention.

EXECUTION EXAMPLES I

Preparation of the pressure-sensitive adhesive compositions

Examples 1 and 2

The following mixtures of monomers (in weight-%) were copolymerized in solution. The reaction mixtures contained 60 weight-% of the monomer blend and 40 weight-% of the solvent.

The solutions were placed into the usual reaction containers of glass or steel (equipped with a reflux condenser, a stirrer, a thermometer and a gas-inlet tubing) and at first freed of oxygen by carrying out a thorough purging with nitrogen. Then, the mixtures were heated to a boil. By adding a commercial initiator (VAZO 67, Akzo Comp.) as usually employed for radicalic polymerizations, the polymerization reaction was initiated. During the polymerization time of about 20 hours, additional amounts of solvent were added, as the case may be, depending on the particular viscosity, whereby the final polymer solution had a solids content from 35 to 55 weight-%.

Example 1

Monomer blend (weight-%): 2-Ethylhexylacrylate / butyl acrylate / N-tert. butyl acrylamide / acrylic acid / maleic anhydride in a ratio: 39.25 / 39.25 / 20 / 0.5 / 1.

Example 2

Monomer blend (weight-%): Butyl acrylate / iso-octyl acrylate / glycidylmethacrylate / acrylic acid in a ratio: 49 / 49 / 1 / 1.

The polymers prepared in this manner may be further processed and compounded as needed according to the prescribed compositions. This compounding (or formulating) as well as also the processing- / coating process steps, may be carried, as the case may be, by using the polymers in the form of solutions or in a concentrated state.

The pressure-sensitive adhesive properties of the adhesive compositions prepared in this manner, may be adjusted as desired according to the requirements to be met by the final product by applying a crosslinking reaction (e.g. by chemical means or by an E-beam radiation).

EXECUTION EXAMPLES II

Test-Methods, Sample Preparation, Application Examples

Test-Methods

Maximal Tensile Strength and Break Elongation

The measurements were carried out according to DIN 53455 and DIN 53815. The employed strain-rate was 200 mm /min.

Determination of the Removability (Practical Applicability Test)

Adhesive film strips, 50 mm x 20 mm (length x width) were tested. These film strips were provided with a non-tacky area at the one end and at both surface sides of the film measuring 9 mm x 20 mm. This non-tacky area (for facilitating the handling of the film strip) was prepared by attaching a 12 µm thick PETP-film to both sides at the one end of the adhesive film strip. The adhesive-coated tacky areas of the adhesive film strips were covered at both sides with a siliconized release paper. After a conditioning of these adhesive film strips for 24 hours at normal climate conditions ($T = +23^{\circ}\text{C}$, 50% relative humidity), the one release paper was removed and the adhesive film strip was attached onto a rectangular "resopal" plate of the dimensions 100 x 100 mm (by a 2-times rolling with a 2 kg steel roll) in such a way, that the non-tacky handling area will extend beyond the edge of the "resopal" plate by about 7 mm. Then, the second release paper is removed and a sheet of cardboard having the same dimensions as the "resopal" plate, is placed and aligned onto the "resopal" plate and the adhesive strip, whereby the cardboard is adhered to the backside of the adhesive film strip (pressing with 100 N for 5 sec.). The non-tacky handling area of the adhesive film extends in this case about 2 mm into the gap between the plates of "resopal" and cardboard, respectively. Then, these test specimens were conditioned again at normal climate conditions for 48 hours. Thereafter, the number of film strips were determined, which would tear at an attempt of removing the strips. For this purpose, the adhesive strips will be pulled by hand in parallel to the plane of bonding by applying a firm grip at the non-tacky "handling" area. The rate of separation is to be about 25 to 100 mm /sec.

Stripping Force

In this test, adhesive film strips with the dimensions 40 mm x 20 mm (length x width) were used, which were provided at both surface sides at the one end with a non-tacky area, measuring 9 mm x 20 mm. This non-tacky area (for facilitating the handling of the film strip) was prepared by attaching a 12 µm thick PETP-film to both sides at the one end of the adhesive film strip. After a conditioning of the adhesive film strips for 24 hours at normal climate conditions ($T = +23^{\circ}\text{C}$, 50% rel. humidity), the adhesive film strips were attached onto a rectangular poly-(methylmethacrylate) plate, 5 cm x 10 cm x 0.3 cm (width x length x thickness by a 2-times rolling with a 2 kg steel roll (rolling speed 10 m /min.) in such a way, that the non-tacky handling area will extend beyond the shorter side of the PMMA-plate by 7 mm. Then, the PMMA-plate was clamped into the lower jaw of a tensile tester (dynamometer), while the non-tacky handling area of the adhesive film was clamped into the upper jaw. The adhesive film strip was pulled (stripped) from the PMMA-plate at a constant strain rate of 150 mm /min,

almost in parallel to the plane of bonding, actually, at a pulling angle of 2° to 3°. Thereby, the needed force of separation (stripping force) [N /cm] was determined. For evaluating the reusability of the adhesive film strips, the stripping action was repeated after the first separation and after the elastic recovery of the adhesive film strip and a renewed adhesive bonding.

UV-Stability

Adhesive film strips, 40 mm x 20 mm (length x width) were one-sided adhesively attached onto rectangular polyethylene (PE) plates measuring 100 mm x 150 mm in such a way, that a non-tacky (handling) area (10 mm x 20 mm) extended beyond the one edge of the PE-plate. This non-tacky area was formed by laminating a 12 µm thick PETP-film onto both sides of this section of the film strip. Then, the samples prepared in this manner, were radiated by a UV-lamp for at least 3 minutes (energy about 120 Watt /cm, lamp type: UV-H, Etosch Company, sample distance = 10 cm). Thereafter, it was manually examined, whether or not the adhesive film strips may be separated from the PE base-plate without leaving a residue and without a tearing of the film by a simple pulling in parallel to the plane of bonding. In addition, a comparable qualitative evaluation of the touch- or finger-tack was carried out before and after the UV-exposure.

Ozone Stability / Shear Strength

Adhesive film strips, 40 mm x 20 mm (length x width) were also used in these tests. This film strip was placed between 2 overlapping steel plates measuring 50 mm x 30 mm (overlapping area = both-sided bonding area: 20 mm x 20 mm). The steel plates adhesively bonded in this manner, were subjected to a shear-load of 5 N. Then, the bonded samples were stored in an ozone-containing atmosphere (ozone content = 250 ppb, temperature = 40°C) for 6 days. Insofar as not already sheared off earlier, the test was interrupted after 6 days and the test specimens were examined. Thereby, it was manually tested, whether or not the adhesive film strips may be separated from the steel plates by pulling in parallel to the plane of bonding and in the length direction of the adhesive strip. The rate of pulling amounted to about 25 to 100 mm /sec. It was evaluated, whether or not the adhesive film may be separated from the steel plate without leaving a residue and without being torn. In addition, a qualitative evaluation of the surface was carried out, as well as a finger-tack test before and after the ozone exposure. Furthermore, the ozone stability was compared between the sample strips (example 1 - 6) and samples as described in DE 33 31 016 C2.

Residual Monomer Content

The analytic determination of the residual monomer content was carried out by subjecting the employed adhesive material to a liquid extraction followed by a capillary gas-chromatography. These analyses are particularly significant in the case of thicker adhesive layers, as preferably obtained by melt-adhesive coatings.

Light Transmission

All employed carrier substrate materials were analyzed in regard to particular absorption bands in the visible light range. In addition to a visual comparison, the light transmission was quant

tatively determined by means of a photometer (Type: Dr. Lange, LICO 200) in the wavelength range from 400 to 800 nm.

Preparation of Samples

(Execution Examples 1 - 6)

The intermediate carrier substrates of the examples 1a - 1c and 2a were prepared as cast-films from toluene solutions. The intermediate carrier substrates of example 5 were obtained from the Wolff Walsrode Company. The other films were prepared by a melt-pressing of the granules in the temperature range from 140 to 180°C. Prior to a coating with the adhesive composition, all films were subjected to a both-sided corona treatment.

The coating of the intermediate carrier substrates with the adhesive composition was carried out by coating both sides in each case with identical coating weights. In the cited examples, the coating was indirectly applied by means of a transfer method. However, the coating may also be applied in a direct coating process. The obtained adhesive film laminates were combined by applying a pressure from 6 to 7 bar. Subsequently, the adhesive material was crosslinked by a both-sided radiation with fast electrons (E-beam radiation) or by chemical means (tempering methods).

The mechanical data of the individual samples are summarized in table 1. All these samples may be cleanly separated from the 'tesopal'/cardboard mount (see Test-Method: Determination of Removability) without being torn and without leaving a residue.

Typical application possibilities of the described adhesive film laminate, are e.g.:

1. Fastening and mounting of wall-hooks, pictures, posters, signs.
2. Combining of articles, which are to be separated again at a later time (such as e.g. the fixation (securing) of containers during a transport).
3. Closing of openings (elastic opening strap, closures for beverage cans).
4. Reusable and removable identification labels.

Examples 1a - 1c

In these examples, VECTOR 4461 D (Exxon Company) was used as the material for the intermediate carrier substrate. As the pressure-sensitive adhesive layer, acrylate copolymer (see above, preparation of the pressure-sensitive adhesive compositions, example 1) was employed in the one case in a layer thickness of about 600 μm (example 1a). Furthermore, an acrylate adhesive (see above, preparation of the pressure-sensitive adhesive compositions, example 2) was employed in a layer thickness of about 50 μm . This adhesive layer was crosslinked by an E-beam radiation (example 1b) and by the addition of a crosslinking agent (example 1c).

The adhesive film strips 1a and 1b /1c differ from each other in regard to the specific buildup properties (i.e. an increase of the adhesive strength after the bonding contact) on rough or smooth surfaces. Due to its high coating weight, the adhesive film strip (1a) is particularly suited for an adhesive bonding onto rough surfaces, while the other film strips (1b /1c) are well suited for a bonding onto smooth surfaces. The described samples may be very readily removed and separated from the earlier described "resopal"/cardboard substrates. At a slow separation of the adhered film strips, a tearing was not experienced, and no adhesive residue was left at the surfaces of the two substrates. However, at very high rates of pulling, a tearing of the adhesive film may occur due to the low tear strength relative to the stripping force.

Examples 2a /2b

In these examples, CARIFLEX TR1101 (Shell Company) was used as the material for the intermediate carrier substrate. As the pressure-sensitive adhesive material, acrylate copolymer (see above, preparation of the pressure-sensitive adhesive compositions, example 1) was employed. The applied coating layer thicknesses were 630 μm (example 2a) and 60 μm (example 2b). The product samples of the examples 2a /2b are characterized by a particularly good reusability. In fig. 1, this relation is graphically illustrated showing the strip-force [N /cm] needed for separating the adhesive bond, in particular as needed for separating the sample (2b), as a function of the number of renewed adhesive bondings with the same sample. As seen, after the first separation, only a minor further decrease of the needed strip-forces is noticed at a continued (or repeated) usage.

Examples 3a /3b

In these examples, STERION 841 A (Firestone Company) was used as the material for the intermediate carrier substrate. As the pressure-sensitive adhesive material for example 3a, an acrylate copolymer (see above, preparation of the pressure-sensitive adhesive compositions, example 1) was employed. For example 3b, the same adhesive composition was used admixed with a rosin material (20% FORAL 85 E, Hercules Company).

In contrast to UV-curable polymers, these adhesive systems may be admixed with resins without any problems. Thereby a simple possibility is given for adapting the pressure-sensitive adhesive properties as desired for the selected systems.

Example 4

In this example, KRATON G 1657 X (Shell Company) was used as the material for the intermediate carrier substrate. As the pressure-sensitive adhesive material, acrylate copolymer (see above, preparation of the pressure-sensitive adhesive compositions, example 1) was employed. In this case, the adhesive material was also admixed with a resin (FORAL 85 E1, Hercules Comp.)

The compounding with the said resin will permit in this case, too, a very specific adaptation of tackiness and shear-strength.

Example 5

In this example, WALOPUR 2201 (Wolff Walsrode Company) was used as the material for the intermediate carrier substrate. As the pressure-sensitive adhesive material, acrylate copolymer (see above, preparation of the pressure-sensitive adhesive compositions, example 1) was employed. By adding 0.5 weight-% PV-Yellow GR 03 (Hoechst A.G.), the adhesive material was colored. By small amounts of pigments or dyes, colored adhesive film strips may be realized in many different colors.

Example 6

In this example, VECTOR 4111 D (Exxon Company) was used as the material for the intermediate carrier substrate. As the pressure-sensitive adhesive material, acrylate copolymer (see above, preparation of the pressure-sensitive adhesive compositions, example 1) was employed. The samples prepared in this example, are characterized by particularly low strip-forces and, thereby, by a very convenient handling.

General Properties of the Products of Examples 1 - 6

UV-Stability

After the UV-exposure, all adhesively bonded samples were easily separated from the PE-plate by a simple stripping. No adhesive residues were observed. In contrast to the systems based on synthetic rubber /resin as e.g. described in DE 33 31 016 C2, a distinctively stronger residual finger-tack was noticed after a comparable UV-exposure. Therefore, these samples are particularly suited for adhesive bondings to glass and other transparent UV-permeable substrates.

Ozone Stability

After the exposure to an ozone enriched atmosphere for 6 hours, all adhesively bonded samples were easily removed from the steel plates without problems by a simple stripping. The samples showed an excellent stability to ozone. In contrast to pure systems based on synthetic rubber /resin, as e.g. described in DE 33 31 016 C2, the carrier materials of a synthetic rubber coated with acrylate copolymers, did not show any damages at the surface due to the formation of ozone cracks, while the mechanical properties (tear-strength, tensile strength) before and after the ozone exposure, were comparable. In comparison to systems based on synthetic rubber /resin, a distinctively stronger residual finger-tack is observed after a comparable ozone exposure.

Residual Monomer Content

The residual monomer content of the adhesive composition (1) was found to be < 0.25 weight-%. In this case, the thicker adhesive layers (> 500 µm) as e.g. obtained by employing hot-melt adhesive coating processes, were preferably analyzed. Accordingly, the content of hazardous residual monomers was substantially less than typically found with UV-cured acrylate polymers.

Light Permeability

The products prepared by using the described carrier substrate materials and the said acrylate copolymers as the pressure-sensitive adhesive material, will form a water-clear, transparent system. In resin-free systems, no specific absorption bands were found. In contrast thereto, the systems containing unsaturated resins, such as e.g. described in DE 33 31 016 C2, usually exhibit clearly detectable discolorations.

Characterization of the Execution Examples 1 - 6

Characterization Parameter	Film Thickn. [μm]	Adhesive Material	Adhesive Layer Thickn. (per side) [μm]	Product Thickn. (Total) [μm]	Shear Strength	Max. Tensile Strength [N/cm]	Break-Elongation [%]	Strip-Force N/cm	Elast. Recovery [%]	50% Modulus [N/mm ²]	300% Modulus [N/mm ²]
Example 1	92	Example 1 ¹⁾	630	1352	still held after 6 d	36.5	763	18	> 95%	0.6	0.1
Example 2	92	Example 2 ¹⁾	50	192	“	24.6	732	18	> 95%	3.9	0.95
Example 2	92	Example 2 ²⁾	50	192	“	24.2	728	16	> 95%	3.9	0.95
Flex TR 1101	90	Example 1 ¹⁾	630	1350	“	27.3	1129	16	> 99%	—	—
Flex TR 1101	722	Example 1 ¹⁾	60	842	“	155.1	1000	17	> 99%	3.7	0.8
Foral 841 A	429	Example 1 ¹⁾	60	549	“	49	1346	24	> 90%	3.5	0.7
Foral 841 A	429	Example 1+20% Foral 85E ¹⁾	95	619	“	49	1346	21	> 90%	3.1	0.6
Foral G 1657 X	574	Example 1+20% Foral 85E ¹⁾	95	764	“	95.4	823	18	> 97%	1.3	0.4
Desmodur 2201 AU	150	Example 1 + 0.5% PV-Yellow GR 03 (Hoechst A.G.) ¹⁾	60	270	“	90.8	800	16	> 90%	5.9	2.2
Example 1	543	Example 1 ¹⁾	60	663	“	112	1473	10	> 94%	1.4	0.5

crosslinking of the pressure-sensitive adhesive composition by means of an E-beam radiation (70 kGy),

chemical crosslinking of the pressure-sensitive adhesive composition. For this purpose, 0.0015 kg Desmodur L 75 (Bayer A.G.) (dissolved in acetate) and 0.003 kg zinc chloride (dissolved in isopropanol) are mixed into the polymerized acrylate copolymer (according to example 2) and crosslinked at a temperature $T > 80^{\circ}\text{C}$. The indicated weights are to mean per 1 kg of the base polymer (solid).

PATENT CLAIMS

1. A repeated usage of an adhesive film laminate for preparing adhesive bondings, which may be residue-free separated again by pulling at the laminate in the direction of the plane of bonding, whereby as the laminate, a composition is used comprised of
 - a) an elastic carrier substrate with a recovery (or retraction) capability of at least 50%,
 - b) an at least one-sided coating of a solvent-based or a hot-melt acrylate pressure-sensitive adhesive or a dispersion acrylate pressure-sensitive adhesive.
2. The usage of a laminate according to claim 1, wherein the acrylate pressure-sensitive adhesive has a uniform crosslinking profile.
3. The usage of a laminate according to claim 1, wherein the carrier substrate is coated at both sides with an acrylate pressure-sensitive adhesive.
4. The usage of a laminate according to claim 1, wherein the carrier substrate is subjected to a physical and/or chemical adhesion-promoting pretreatment process.
5. The usage of a laminate according to claim 1, wherein the carrier substrate has an elastic recovery capability of at least 80%.
6. The usage of a laminate according to claim 1, wherein the carrier substrate is present as an elastomer, as the case may be, in the form of a polymer blend and, as the case may be, in a crosslinked form.
7. The usage of a laminate according to claim 1, wherein the acrylate pressure-sensitive adhesive is comprised of an adhesive based on an acrylate copolymer present, as the case may be, in the form of a blend with resins, various acrylate copolymers, additional polymeric components and/or additives.
8. The usage of a laminate according to claim 7, wherein the acrylate copolymer is a copolymer of acrylic esters and acrylic acid, in particular of 2-ethylhexyl acrylate, butyl acrylate, N-tert. butyl acrylamide, iso-octyl acrylate, glycidyl methacrylate and acrylic acid.
9. The usage of a laminate according to claim 1, wherein the carrier substrate has a thickness from 50 to 1000 μm and the pressure-sensitive adhesive is coated at one or both sides in a coating thickness of 25 to 800 μm , whereby the adhesive film laminate has a total thickness of 75 to 2600 μm .
10. The usage of a laminate according to claim 1, wherein the adhesive film laminate is colored, pigmented, filled or in particular water-clear /transparent.
11. An adhesive film laminate according to one of the claims 1 to 10.

⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 195 31 696 A 1

⑳ Aktenzeichen: 195 31 696.7
㉑ Anmeldetag: 29. 8. 95
㉒ Offenlegungstag: 6. 3. 97

㉓ Int. Cl.⁶:
C 09 J 7/02
C 09 J 133/04
// C 08 J 5/18, C 08 L
21:00, 53:02, 7:00, 9:00,
11:00, 23:16, 23:22,
23:08, 31:04, 33:08,
27:06, 67:02, 69:00,
77:12, 75:04, 83:04,
55:02 (C 09 J 133/06,
133:24, 133:14, 133:02,
135:00)

DE 195 31 696 A 1

㉔ Anmelder:
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

㉕ Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

㉖ Entgegenhaltungen:
DE 33 31 016 C2
US 40 24 312
EP 06 96 628 A2
WO 92 11 333

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Mehrfache Verwendung eines Klebfolien-Laminats

㉘ Mehrfache Verwendung eines Klebfolien-Laminats für Verklebungen, die durch Ziehen an dem Laminat in Richtung der Verklebungsebene rückstandsfrei wieder lösbar sind, wobei als Laminat ein solches aus
a) einem elastischen Träger mit einem Rückstellungsvermögen von mindestens 50%
b) mindestens einseitig beschichtet mit einem Lösungsmittel- oder Hotmeltacrylat-Haftkleber oder Dispersionsacrylat-Haftkleber eingesetzt wird.

DE 195 31 696 A 1

Serial No.: 09/847,941
Confirmation No.: 6157
Group Art Unit: 3761

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 97 602 070/92

12/25

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die mehrfache Verwendung eines Klebfolien-Laminats für wiederlösbare Verklebungen, wobei dieses Wiederlösen durch Ziehen an dem Laminat in Richtung der Verklebungsebene erfolgt, sowie dafür geeignete Klebfolien-Lamine.

Klebefolien für wiederlösbare Verklebungen, die durch Ziehen in Richtung der Verklebungsebene wieder lösbar sind, sind bekannt und im Handel unter der Bezeichnung "tesa Power-Strips" erhältlich. Damit hergestellte Verklebungen bieten kraftvollen Halt und lassen sich dennoch spurlos wieder lösen ohne Beschädigung des Untergrundes oder der Füge Teile, wie dies in DE 33 31 016 C2 beschrieben ist. Auch in DE 42 33 872 C2 werden derartige Klebfolien zusammen mit einem Haken beschrieben, wobei der Haken selbst durchaus wiederverwendbar ist. Bei allen unbestrittenen Vorteilen dieser Produkte haben diese jedoch den Nachteil, daß die Klebfolien nicht erneut und damit mehrfach verwendet werden können. Bei einem doch recht beachtlichen Preis dieser Klebfolien ist dies ein für den Verbraucher beachtlicher Nachteil.

Auch aus dem sonstigen Stand der Technik lassen sich erneut und damit mehrfach verwendbare derartige Produkte nicht herleiten.

WO 92/11333 und WO 93/01979 beschreiben wiederlösbare Klebebänder mit einem Zwischenträger aus einer dehnbaren, aber nicht rückstellenden Folie. Derartige Folien lassen sich zwar durch Zug in Richtung der Verklebungsebene wieder entfernen, doch eine Wiederverwendbarkeit ist in keinem Fall gegeben, da diese Produkte nach dem "strippen" nicht wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückrelaxieren können. WO 92/11332 beschreibt zwar wiederlösbare Klebebänder, die auch dehnbare, rückstellende Folien als Zwischenträger nutzen, jedoch werden ausschließlich photopolymerisierte Acrylathafkleber verwendet, die derartigen Produkten Nachteile verleihen, die sich in der Praxis recht störend auswirken. Eine reproduzierbare Vernetzung der Haftklebemasse ist schwierig zu erreichen, was entsprechende Schwankungen der Produkteigenschaften zur Folge hat. Zudem verbleibt ein unvermeidlicher Restgehalt an Photoinitiator, der insbesondere bei späterer Verklebung unter Sonnenlichteinwirkung, etwa an Fensterscheiben, zu deutlichen Veränderungen der Kleberschicht führt, zu Nachvernetzung, Vergilbung und Verlackung, so daß ein rückstandsfreies Abstreifen nicht mehr erreicht wird. Auch ein unvermeidbarer Restmonomergehalt (mindestens 1%) ist gesundheitsbedenklich, insbesondere bei Innenanwendungen. Ebenso können Folgeprodukte des Photoinitiators, insbesondere Benzoesäuremethylester, zu Migration und Veränderung der Produkteigenschaften führen. Die Reaktionswärme, die während einer flächigen UV-Polymerisation von Acrylaten frei wird, kann den Träger schädigen oder verwellen. Ein Compoundieren mit z. B. Harzen ist nur sehr eingeschränkt möglich, da diese die UV-Polymerisation stören. Und nachteilig ist auch das zwangsläufig erhaltene Vernetzungsprofil der Klebemasse: Üblicherweise wird die UV-Polymerisation durch masseseitige UV-Bestrahlung durchgeführt. Dadurch erhält man Kleberschichten mit einer höheren Vernetzung an der Kleberoberfläche als zum Träger hin. Folge ist ein verringerter Tack und eine schlechte Masseverankerung. Wenn durch den Träger UV-bestrahlt wird, was sowohl einen besseren Tack, bessere Adhäsion und Masseverankerung bewirkt, muß der Träger UV-durchlässig sein. Viele Träger und viele SBS/SIS Block Copolymere sind aber nicht besonders gut UV-durchlässig oder werden durch UV-Licht geschädigt.

Insgesamt sind die Produkteigenschaften damit so, daß ein längeres Verkleben in gleichbleibender Qualität nicht gewährleistet ist, und insbesondere kein rückstandsfreies Abstreifen, wie dies in WO 92/11332 auf S. 19, Tabelle 2, Spalte 6 auch belegt wird, indem dort Masserückstände an den Verklebungsrandern verbleiben (Fußnote a), wenn die Produkte nicht ohnehin reißen (Fußnote b). Mehrfach verwendbare Produkte werden damit weder beschrieben noch nahegelegt.

Weiterhin beschreibt US 4.024.312 hochverstreckbare Klebfolien, welche einen Träger aus hochelastischen, thermoplastisch verarbeitbaren Styrolblockcopolymeren vom Typ A-B-A (mit A-Poly(styrol), B = Poly(isopren), Poly(butadien) oder deren Hydrierungsprodukte) besitzen. Dem Träger können optional mit den Blockpolystyrol-domänen mischbare Harze, vorzugsweise in einer Menge von 85 bis 200 Tln pro 100 Tle Elastomer, zugegeben sein. Der Träger ist wenigstens einseitig mit einer Haftklebemasse beschichtet. Die elastische Verformung der Klebebänder beträgt mindestens 200%, der Modul bei 50% Dehnung ist < 13,8 MPa (2000 lbs/inch²). Die elastische Rückverformung nach Verstreckung um 50% beträgt wenigstens 75%. Die Haftklebmassen nutzen entweder Polyisopren (z. B. Naturkautschuk) oder die auch für das Trägermaterial eingesetzten Synthesekautschuke auf Styrolblockpolymerbasis in Abmischung mit Klebharzen und ggf. weiteren Abmischkomponenten. Klebebänder können leicht durch Verstreckung parallel zur Verklebungsfläche vom Haftgrund entfernt werden. Solche Selbstklebebänder haben infolge der Migrierfähigkeit der niedermolekularen Bestandteile (Harze, Weichmacher) zwischen Haftklebemasse und Träger keine konstanten Produkteigenschaften: Mechanischen Festigkeiten des Trägers und Eigenschaften der verwendeten Haftklebmassen werden durch die Diffusion der Harze irreversibel verändert. Eine gezielte Einstellung und Steuerung der Produkteigenschaften, wie für technische Verklebungen essentiell, ist damit nicht möglich. Eine mehrfache Verwendung ist nicht möglich, da die mit Kautschukkleber beschichteten Trägermaterialien beim Verstrecken parallel zur Verklebungsfläche und sofort nach dem Ablösen vom Haftgrund zurück-schnellen und derartig stark kleberseitig verbacken, so daß diese Kautschukbeschichtungen nicht voneinander lösbar sind. Mehrfach verwendbare Produkte werden daher weder beschrieben noch nahegelegt.

Aufgabe der Erfindung war es, hier Abhilfe zu schaffen, insbesondere die mehrfache Verwendung eines Klebfolien-Laminats zu ermöglichen.

Demgemäß betrifft die Erfindung die mehrfache Verwendung eines Klebfolien-Laminats, wie dies in den Ansprüchen näher gekennzeichnet ist.

Elastische Träger sind insbesondere Elastomere mit einem Rückstellvermögen von > 50%, bevorzugt mit einem Rückstellvermögen > 80%: Während des Ablösevorgangs der verklebten Produkte treten durchschnitt-

lich Dehnungen von 100 bis 400% auf. Es können aber auch Werte von bis zu 1500% auftreten. Die auftretende Dehnung ist dabei im wesentlichen vom Zug-Dehnungsverhalten des eingesetzten Elastomertyps, der Dicke des Trägers und von der erreichten Verklebungsfestigkeit der Klebfolien abhängig.

In jedem Fall muß für ein rückstandsloses Wiederablösen vom Untergrund bzw. aus der Klebfuge gelten, daß die Reißfestigkeit der Klebfolie höher als deren Ablösekraft (Stripkraft) ist. Bevorzugt liegt das Verhältnis Reißkraft zu Stripkraft bei $> 1,5$, besonders bevorzugt bei $> 2,5$. 5

Die Reißfestigkeit der hier beschriebenen Klebfolien wird insbesondere von Art und Dicke der verwendeten Trägerfolien bestimmt. Für Träger auf Basis von Styrolblockcopolymeren mit linearer Dreiblockstruktur und Blockpolystyrolgehalten von ca. 15 bis 40 Gew.-% beträgt die minimale Trägerdicke für doppelseitig haftklebrige Klebfolien bei Klebkräften von $> \text{ca. } 5 \text{ N/cm}$ etwa $50 \mu\text{m}$ (siehe Beispiele). Unterhalb dieser Grenze ist die Reißfestigkeit üblicherweise zu gering für ein rückstandsloses Wiederablösen. Für Haftgründe mit hoher Adhäsion gegenüber den eingesetzten Klebstoff-Folien (hohe Klebkräfte) erhöht sich die minimal nötige Trägerdicke entsprechend. 10

Bevorzugte Elastomere sind:

1. Styrolblockcopolymeren 15

Geeignet sind Styrol-Isopren- und Styrol-Butadien-Blockcopolymeren sowie deren Hydrierungsprodukte Styrol-Ethylen/Butylen- und Styrol-Ethylen/Propylen-Blockcopolymeren. Erfindungsgemäße Blockcopolymeren können lineare SES (S bezeichnet den Polystyrolblock, E den Elastomerblock) Dreiblockcopolymeren aber auch radiale und sternförmige (SE)_x Blockcopolymeren (x bezeichnet die n-funktionelle Kopplungskomponente) mit $n \geq 3$ und lineare (SE)_n-Blockcopolymeren sein. 20

Typische Blockpolystyrolgehalte liegen im Bereich von ca. 8 bis 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen ca. 15 und 45 Gew.-%. Der SE-Zweiblockgehalt ist bevorzugt zu $< 50\%$ zu wählen.

- | | |
|---|----|
| 2. Naturkautschuk | 25 |
| 3. Polyisopren | |
| 4. Polybutadien | |
| 5. Polychloropren-Kautschuk | |
| 6. Butylkautschuk | 30 |
| 7. Silikonkautschuk | |
| 8. EPDM-Kautschuk oder Ethylen-Propylen-Copolymeren | |
| 9. Polyurethane (z. B. Walopur 2201/Wolff Walsrode, Platilon UO 1/Atochem, Desmopan/Bayer, Elastollan/Elastogran) | |
| 10. Vinyl-Copolymeren | 35 |
| 10a. Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (z. B. Fa. M & W: 524.060, Fa. Exxon, Extraflex Film) | |
| 10b. Vinylchlorid-Acrylat-Copolymeren | |
| 11. Polyetherester (z. B. Arnitel/Akzo, Hytrel/Du Pont) | |
| 12. Polyether- und esteramide (z. B. Pebax/Atochem, Grilon/Ems-Chemie) | |
| 13. Polycarbonat-Polyester-Copolymeren | 40 |
| 14. Ethylen-Acrylat-Copolymeren | |
| 15. ABS-Copolymeren | |

Weiterhin können die vorgenannten Elastomere auch als Bestandteil in Polymerblends eingesetzt werden.

Zur Einstellung der mechanischen Eigenschaften kann eine Vernetzung vorgenannter Materialien vorteilhaft sein. 45

Geeignete Acrylat-Haftkleber incl. Abmischkomponenten (Klebharze, Füllstoffe, Pigmente) sind:

- lösungsmittelhaltige und -freie Acrylatklebemassen:
- Copolymerisate auf Basis Acrylsäure/Methacrylsäure und deren Ester mit C1 bis C25-Atomen, Malein-, Fumar-, Itaconsäure und deren Ester, substituierte (Meth)acrylamide; weitere Vinylverbindungen, wie z. B. Vinylester, Vinylacetat, Vinylalkohol und/oder deren Ester
- Compounds aus Acrylatcopolymerisaten und Harzen, wie z. B. Foral 85 E
- Compounds aus verschiedenen Acrylatcopolymerisaten
- Compounds aus Acrylatcopolymerisaten und weiteren polymeren Abmischkomponenten 55
- Optional sind Additive in Form von anorganischen und organischen Materialien, wie z. B. Glaskugeln, -fasern, Pigmenten, Alterungsschutzmittel, Ruß, Titandioxyd erfindungsgemäß zu verwenden.

Die verwendeten Acrylatcopolymeren werden zur Erzeugung einer ausreichenden Kohäsion üblicherweise vernetzt. Für die Erreichung einer über die Schichtstärke gleichmäßigen Vernetzungsdichte sind thermisch initiierte Vernetzungsverfahren, z. B. die Vernetzung über Metallchelate geeignet. Ein sehr homogenes Vernetzungsprofil läßt sich auch mittels ES-Bestrahlung erreichen. Steuergröße für das Vernetzungsdichteprofil ist die Beschleunigerspannung der Elektronenstrahlquelle. In Abhängigkeit vom Flächengewicht der zu durchstrahlenden Klebfolie kann dabei eine einseitige Bestrahlung (vorzugsweise bei niedrigen Flächengewichten, aber auch bei hohen Flächengewichten, wenn eine ausreichend hohe Beschleunigerspannung zur Verfügung steht) oder eine beidseitige ES-Bestrahlung (vorzugsweise bei hohen Flächengewichten und niedrigen Beschleunigerspannungen) zur Einstellung einer homogenen Vernetzungsdichte gewählt werden. 60

Dispersionsacrylate verfügen infolge ihrer hohen Molmasse üblicherweise über eine für die hier beschriebene 65

nen Anwendungen ausreichende Kohäsion, so daß im Allgemeinen keine zusätzliche Vernetzung mehr nötig ist.

Zur Verbesserung der Verankerung der Haftklebmassen auf dem Zwischenträger kann letzterer einer physikalischen und/oder chemischen Vorbehandlung (Primerung) unterzogen werden. Geeignete Vorbehandlungsmethoden sind z. B. die Corona-, die Flamm-, die Plasmavorbehandlung sowie die Fluorvorbehandlung.

Die erfindungsgemäß verwendeten Produkte zeigen eine Reihe von Vorteilen gegenüber dem Stand der Technik.

Gegenüber Naturkautschuk- und synthese-kautschukbasierenden Haftklebern mit olefinischen Doppelbindungen (DE 33 31 016, US 4.024.312 u. a.):

— die hohe Alterungsbeständigkeit, d. h. insbesondere kein Verlust oder Anstieg der Parameter Anfaßklebrigkeit, Klebkraft und Scherfestigkeit nach Alterung, auch nach starker Sonnenlicht- oder Ozonexposition.
— höchste Transparenz bei geringster Eigenfarbe: Es lassen sich wasserklar transparente Systeme realisieren.

Gegenüber Dreischichtlaminaten mit Synthesekautschukhaftkleber auf Basis von Styrolblockpolymeren (US 4.024.312 u. a.):

— bei Abwesenheit von niedermolekularen Klebmassebestandteilen besteht nicht die Gefahr der Migration selbiger zwischen den Laminatschichten der Klebefolien und in die Oberfläche der Verklebungspartner.

Gegenüber Einschichtlaminaten und gegenüber Systemen mit nicht elastischen Zwischenträgern (DE 33 31 016, WO 92/11333 u. a.):

— getrennte Steuerung von Adhäsion und Reißfestigkeit, da die Adhäsion primär über die äußeren Klebebandschichten, die Reißfestigkeit über die innenliegende Mittelschicht gesteuert werden kann.
— Breite Einstellbarkeit der Lösekräfte (Stripkräfte) beim rückstandsfreien Ablösen infolge der hohen Variabilität der Elastizitätsmodulen der zur Verfügung stehenden elastischen Mittelschichten (Trägerfolien).

Gegenüber UV-Polymerisaten/UV-vernetzten Haftklebmassen (WO 92/11332):

— Keine Gefahr der Nachvernetzung, insbesondere nach Sonnenlichtbestrahlung durch Restgehalte an UV-Initiatoren. Keine Restgehalte an toxikologisch bedenklichen Bestandteilen, wie sie in UV-polymerisierten resp. vernetzten Systemen üblicherweise eingesetzt werden.
— Leichte Realisierbarkeit von spezifisch eingefärbten Haftklebmassen.
— Möglichkeit der Einarbeitung von Füllstoffen in die Haftklebmassen.
— Möglichkeit der Verwendung von Gemischen bereits polymerisierter Copolymere.

Allgemein:

— Leichte Herstellbarkeit im Produktionsprozeß, da mit den üblichen Beschichtungsverfahren realisierbar.
— Elastische Zwischenträger mit einer elastischen Rückverformung von vorzugsweise > ca. 90% können bei Verwendung von ausreichend alterungsbeständigen Haftklebmassen mehrfach verwendet werden, da die Schichtdicke, welche wesentlich die Produktqualität (Anfaßklebrigkeit, Klebkraft, Scherfestigkeit) bestimmt, bei einer weitgehenden Rückverformung wieder auf ihre ursprüngliche Größe zurückgeht. Im Gegensatz zu kautschukbasierenden Haftklebmassen sind die autoadhäsiven Eigenschaften von Acrylatcopolymeren leicht derart einzustellen, daß die Kleber auch nach Kontakt leicht voneinander zu entfernen sind.
— Zudem lassen sich die erfindungsgemäß eingesetzten Acrylatmassen, da sie aus der Lösung, Schmelze oder Dispersion aufgetragen werden, hervorragend auf visco-elastischen Trägern verankern. Daneben haben die Massen kein UV-Massen typisches Vernetzungsprofil. Die Vernetzungsdichte ist gleichmäßig in der gesamten Klebeschicht. Diese besonders gute Verankerung der Produkte wird durch Verklebungstests auf Stahl sowie durch vergebliche Delaminierungsversuche nachgewiesen werden. Die Produkte hinterlassen im Gegensatz zu UV-polymerisierten Produkten keine Klebemasserückstände auf Substraten wie Stahl und die Verankerung kann durch Vorbehandlung des Trägers (Corona, Flammvorbehandlung, Plasma, Primer) noch weiter verbessert werden.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert werden, ohne diese aber damit unnötig einschränken zu wollen.

Ausführungsbeispiele

Herstellung der Haftklebmassen

Beispiele 1 u. 2

Die folgenden Monomergemische (Mengenangaben in Gew.-%) wurden in Lösung copolymerisiert. Die Polymeransätze bestanden aus 60 Gew.-% der Monomergemische sowie 40 Gew.-% Lösungsmittel.

Die Lösungen wurden in üblichen Reaktionsgefäßen aus Glas oder Stahl (mit Rückflußkühler, Rührer, Temperatursteuermeßeinheit und Gaseinleitungsrohr) zunächst durch Spülen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und dann zum Sieden erwärmt. Durch Zusatz eines für die radikalische Polymerisation handelsüblichen Initiators (Vazo 67 (Akzo)) wurde die Polymerisation ausgelöst. Während der Polymerisationszeit von etwa 20 Stunden wurde je nach Viskosität ggf. mehrmals mit weiterem Lösungsmittel verdünnt, so daß die fertigen Polymerlösungen Feststoffgehalte von 35 bis 55 Gew.-% aufwiesen. 5

Beispiel 1

Monomermischung (Gew.-%):
2-Ethylhexylacrylat/Butylacrylat/N-tert-Butylacrylamid/Acrylsäure/Maleinsäureanhydrid
39,25/39,25/20/0,5/1 10

Beispiel 2

Monomermischung (Gew.-%):
Butylacrylat/Isooctylacrylat/Glycidylmethacrylat/Acrylsäure = 49/49/1/1. 15

Die so hergestellten Polymerisate können bei Bedarf gemäß der aufgeführten Compoundierungsmöglichkeiten entsprechend weiter abgemischt werden. Dieser Compoundierungsschritt kann wie auch der Verarbeitungsschritt/Beschichtungsschritt ggf. aus Lösung oder im aufkonzentrierten Zustand erfolgen. 20

Die Haftklebeeigenschaften der auf diese Weise hergestellten Massen lassen sich über eine Vernetzung (z. B. chemische bzw. Bestrahlung mit schnellen Elektronen) gezielt auf die Anforderungen des Endproduktes hin einstellen.

Ausführungsbeispiele II

Testmethoden, Musterherstellung, Anwendungsbeispiele

Testmethoden

Höchstzugkraft, Reißdehnung

Die Messungen erfolgen in Anlehnung an die DIN 53455 und DIN 53815. Die Zuggeschwindigkeit beträgt 200 mm/min. 30

Prüfung auf Stripfähigkeit (Praxisverklebung)

Getestet werden Klebfolienstreifen der Abmessung 50 mm • 20 mm (Länge Breite), welche an einem Ende beidseitig einen nicht haftklebrigen Anfasserbereich der Abmessung 9 mm • 20 mm tragen. Der Anfasserbereich wird durch beidseitiges Aufkaschieren von 12 µm starker PETP-Folie auf den Klebfolienstreifen erhalten. Die haftklebrigen Bereiche der Klebfolienstreifen sind beidseitig mit silikonisiertem Trennpapier abgedeckt. Von den 24 h unter Normalklima (T = + 23°C, 50% rel. Feuchte) gelagerten Klebfolienstreifen wird ein Trennpapier entfernt und der Klebfolienstreifen derart auf eine rechteckige Resopalplatte der Abmessungen 100 × 100 mm verklebt (durch zweifaches Überrollen mit einer 2 kg Stahlrolle), daß der Anfasser ca. 7 mm über eine Seite der Resopalplatte herausragt. Hiernach wird nach Entfernen des 2. Trennpapieres eine Platte aus Hartpappe identischen Abmaße deckungsgleich zur Resopalplatte auf die Rückseite des Klebfolienstreifens verklebt (5 s Andruck mit 100 N). Die Anfasserfolie ragt jetzt ca. 2 mm in die Klebefuge hinein. Entsprechende Probekörper werden 48 h bei Normalklima gelagert. Beurteilt wird die Anzahl der Klebfolienstücke, welche beim Lösen der Verklebung reißen. Zum Lösen der Verklebung werden die Klebestreifen von Hand, ausgehend vom Anfasser, parallel zur Verklebungsebene aus der Klebefuge herausgelöst (gestrippt). Die Lösegeschwindigkeit beträgt ca. 25–100 mm/s. 40 45 50

Stripkraft

Getestet werden Klebfolienstreifen der Abmessung 40 mm • 20 mm (Länge • Breite), welche an einem Ende einen nicht haftklebrigen Anfasser der Abmessung 9 mm • 20 mm tragen. Der Anfasserbereich wird durch beidseitiges Aufkaschieren von 12 µm starker PETP-Folie auf die Klebfolienstreifen erhalten. Die 24 h unter Normalklima (T = + 23°C, 50% rel. Feuchte) gelagerten Klebfolienstreifen werden derart auf eine rechteckige Polymethylmethacrylat-Platte der Abmessung 5 cm • 10 cm • 0,3 cm (Breite • Länge • Dicke) durch zweifaches Überrollen (Überrollgeschwindigkeit 10m/min) mit einer 2 kg Stahlrolle verklebt, daß der Anfasser 7 mm über die kurze Seite der PMMA-Platte hinausragt. Die PMMA-Platte wird in die untere Klemmbacke eines Dynamometers eingespannt, der Klebfolienanfasser in dessen oberer Klemmbacke befestigt. Mit einer konstanten Separationsgeschwindigkeit von 150 mm/min wird das Klebfolienstück, nahezu parallel zur Verklebungsebene der PMMA-Platte, in einem Abzugswinkel von 2° bis 3°, abgelöst (gestrippt). Dabei wird die erforderliche Abzugskraft (Stripkraft) [N/cm] gemessen. Zur Beurteilung der Wiederverwendbarkeit der Klebfolienstreifen wird nach dem 1. Separationsvorgang der beschriebene Ablösevorgang nach Rückstellung des Klebfolienstreifens und erneuter Verklebung desselben wiederholt. 55 60 65

UV-Beständigkeit

Klebfolienstreifen der Abmessung 40 mm • 20 mm (Länge • Breite) werden einseitig derart auf rechteckige Polyethylen (PE)-Platten der Abmessungen 100 mm × 150 mm verklebt, daß ein Anfasser mit den Abmessungen 10 mm • 20 mm über eine Kante der PE-Platte übersteht. Der Anfasserbereich wird durch beidseitiges Aufkaschieren von 12 mm starker PETP-Folie auf den Klebfolienstreifen erhalten. Es erfolgt eine mindestens dreiminütige Bestrahlung der Proben mit UV-Licht (Leistung ca. 120 Watt/cm, Lampentyp: UV-H; Fa. Eltosch; Probenabstand = 10 cm). Danach wird manuell geprüft, ob sich die Klebfolienstreifen vom PE-Haftgrund durch Ziehen nahezu parallel zur Verklebungsfläche rückstands- und reißerfrei ablösen lassen. Zusätzlich erfolgt eine vergleichende qualitative Beurteilung der Anfaßklebrigkeit (Fingertack) vor und nach UV-Exposition.

Ozon-Beständigkeit/Scherfestigkeit

Getestet werden Klebfolienstreifen der Abmessung 40 mm • 20 mm (Länge • Breite). Ein derartiges Klebfolienstück wird zwischen 2 sich überlappende Stahlplatten der Abmessungen 50 mm × 30 mm verklebt (Überlappungsfläche = beidseitige Verklebungsfläche: 20 mm • 20 mm). Die so verklebten Stahlplatten werden einer Scherbelastung von 5 N ausgesetzt. Es erfolgt eine sechstägige Lagerung der verklebten Musterstreifen unter mit Ozon angereicherter Luft (Ozongehalt = 250 ppb, Temperatur = 40°C). Soweit die Probe nicht vorher abgeschert ist, wird der Test nach 6 Tagen abgebrochen und die Probekörper beurteilt. Dabei wird manuell geprüft, ob sich die Klebfolienstreifen von den Stahlplatten, parallel zur Verklebungsfläche, in Längsrichtung der Klebestreifen ablösen lassen. Die Lösegeschwindigkeit beträgt ca. 25–100 mm/s. Beurteilt wird, ob sich die Klebfolienstreifen rückstands- und reißerfrei vom Stahlhaftgrund lösen. Zusätzlich erfolgt eine qualitative Beurteilung der Oberfläche sowie der Anfaßklebrigkeit (Fingertack) vor und nach Ozonexposition. Weiterhin erfolgt ein Vergleich der Ozon-Beständigkeit zwischen den Musterstreifen (Beispiel 1–6) und Mustern wie sie in DE 33 31 016 C2 beschrieben werden.

Restmonomergehalt

Die analytische Bestimmung des Restmonomergehaltes erfolgt durch Flüssigextraktion der verwendeten Haftklebemassen und anschließender Kapillargaschromatographie. Im Vordergrund der analytischen Untersuchungen stehen insbesondere dickere Klebmasseschichten, wie sie vorzugsweise durch Schmelzhaftkleberbeschichtungen zu erhalten sind.

Lichtdurchlässigkeit

Alle eingesetzten Trägermaterialien wurden auf spezifische Absorptionsbanden im Bereich des sichtbaren Lichtes untersucht. Hierzu wurde neben einem visuellen Vergleich die Transmission mit einem Photometer (Typ: Dr. Lange, Lico 200) im Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm quantitativ erfaßt.

Herstellung der Proben (Musterbeispiele 1–6)

Die Zwischenträger der Beispiele 1a–1c und 2a wurden als Gießfolien aus Toluol erhalten. Der Zwischenträger aus Beispiel 5 wurde von der Fa. Wolff Walsrode bezogen. Die übrigen Folien sind durch Schmelzpressung von Granulat im Temperaturbereich von T = 140–180°C hergestellt. Vor Beschichtung mit Haftklebemassen wurden alle Folien einer beidseitigen Coronabehandlung unterzogen.

Die Beschichtung der Zwischenträger mit Haftkleber erfolgte beidseitig mit jeweils identischem Klebmasseauftrag. Die Beschichtung erfolgte in den aufgeführten Beispielen indirekt im Transfervorgang, sie kann jedoch auch direkt erfolgen. Die hergestellten Klebfolienlamine wurden mit einem Druck von 6 bis 7 bar zusammenkaschiert. Abschließend wurden die Haftklebemassen durch eine beidseitige Bestrahlung mit schnellen Elektronen (ES-Bestrahlung) oder chemisch (Temporn) vernetzt.

Die mechanischen Daten der einzelnen Muster sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Sämtliche Muster lassen sich ohne zu zerreißen rückstandsfrei aus Resopal-/Hartpappe-Fugen durch strippen heraus lösen (siehe Testmethode: "Prüfung auf Stripfähigkeit").

Typische Anwendungsbereiche für die hier vorgestellten Klebfolienlamine sind:

1. Befestigung und Aufhängen von Wandhaken, Bildern, Postern, Schildern.
2. Zusammenfügen von Gegenständen, die zu einem späteren Zeitpunkt getrennt werden sollen (z. B. Behälter für einen Transport fixieren).
3. Verschließen von Öffnungen (aufziehbare Öffnungslaschen, Getränkeverschlüsse).
4. Wiederverwendbare, entfernbare Beschriftungsetiketten.

Beispiel 1a–1c

Als Material für den Zwischenträger wird Vector 4461 D (Fa. Exxon) eingesetzt. Als Haftklebeschicht findet einmal ein Acrylatcopolymerisat (s. o. Herstellung der Haftklebmasse, Bsp. 1) in einer Schichtdicke von ca. 600 nm Verwendung (Beispiel 1a). Weiterhin wurde eine Acrylathaftklebmasse (s. o. Herstellung der Haftklebmasse, Bsp. 2) mit einer Schichtdicke von ca. 50 nm eingesetzt. Diese wird in Beispiel 1b durch ES-Bestrahlung, in Beispiel 1c durch Zugabe eines Vernetzungsmittels, vernetzt.

Klebfolienstreifen 1a und 1b/1c zeichnen sich durch ihr unterschiedliches spezifisches Aufziehverhalten (Klebkraftanstieg nach Verklebung) gegenüber rauen oder glatten Untergründen aus. Der Klebfolienstreifen 1a ist dabei aufgrund seines hohen Masseauftrags dabei insbesondere für die Verklebung auf rauen Untergründen geeignet, 1b/1c sind dagegen bevorzugt auf glatten Untergründen einsetzbar. Die beschriebenen Muster lassen sich sehr gut durch Strippen aus einer Resopal-Hartpappe-Klebfuge herauslösen. Reißer beim Lösen der verklebten Folienstreifen oder verbleibende Rückstände auf den beiden Untergründen traten bei langsamem Herauslösen aus Resopal-Hartpappe-Klebfugen nicht auf. Bei sehr hohen Ablösegeschwindigkeiten kann infolge der im Vergleich zur Stripkraft niedrigen Reißfestigkeit ein Reißen der Klebstoff-Folien auftreten.

Beispiel 2a/2b

Als Material für den Zwischenträger wurde Cariflex TR 1101 (Fa. Shell) eingesetzt. Als Haftklebemasse wurde ein Acrylatcopolymerisat (s. o. Herstellung der Haftklebemasse, Bsp. 1) verwendet. Die eingesetzten Schichtdicken der Haftklebemassen lagen bei 630 µm (Beispiel 2a) und bei 60 µm (Beispiel 2b). Muster der Beispiele 2a/2b zeichnen sich durch eine besonders gute Wiederverwendbarkeit aus. Abbildung 1 stellt diesen Zusammenhang graphisch dar: Aufgetragen ist die zum Lösen der Verklebung erforderliche Stripkraft [N/cm], die zum Ablösen von Muster 2b nötig ist, als Funktion der Anzahl der mit selbigem Muster vorgenommenen Verklebungen aufgetragen. Nach dem ersten Löseprozeß ist nur ein sehr geringer Abfall der erforderlichen Stripkraft bei weiterer Verwendung zu beobachten.

Beispiel 3a/3b

Als Material für den Zwischenträger wurde Stereon 841 A (Fa. Firestone) eingesetzt. Als Haftklebemasse wurde für Beispiel 3a ein Acrylatcopolymerisat (s. o. Herstellung der Haftklebemasse, Bsp. 1) verwendet. Für Beispiel 3b wurde diese Masse mit einem Kolophoniumharz abgemischt (20% Foral 85 E/Hercules GmbH).

Im Gegensatz zu UV-Polymerisaten ist eine Compoundierung mit Harzen bei diesen Massesystemen problemlos durchzuführen. Damit hat man eine einfache Möglichkeit zur Anpassung der Haftkleeigenschaften für ausgewählte Massesysteme.

Beispiel 4

Als Material für den Zwischenträger wurde Kraton G 1657 X (Fa. Shell) eingesetzt. Als Haftklebemasse wurde ein Acrylatcopolymerisat (s. o. Herstellung der Haftklebemasse, Bsp. 1) verwendet. Diese Klebemasse wurde ebenfalls mit einem Harz abgemischt (Foral 85 E/Hercules GmbH).

Die Compoundierung mit Harz erlaubt auch hier eine sehr spezifische Einstellung von Klebkraft und Scherfestigkeit.

Beispiel 5

Als Material für den Zwischenträger wurde Walopor 2201 (Fa. Wolff Walsrode) eingesetzt. Als Haftklebemasse wurde ein Acrylatcopolymerisat (s. o. Herstellung der Haftklebemasse, Bsp. 1) verwendet. Die Masse wurde durch Zusatz von 0,5 Gew.-% PV-Gelb GR 03 (Fa. Hoechst AG) eingefärbt. Mit geringen Pigment- oder Farbstoffzusätzen können farbige Klebfolienstreifen in vielfältigen Farbvariationen realisiert werden.

Beispiel 6

Als Material für den Zwischenträger wurde Vector 4111 D (Fa. Exxon) eingesetzt. Als Haftklebemasse wurde ein Acrylatcopolymerisat (s. o. Herstellung der Haftklebemasse, Bsp. 1) verwendet. Muster aus Beispiel 6 sind durch besonders niedrige Stripkräfte und damit durch eine angenehme Handhabung gekennzeichnet.

Allgemeine Eigenschaften der Beispiele 1—6

UV-Beständigkeit

Alle verklebten Musterproben ließen sich nach UV-Bestrahlung problemlos von PE-Platten durch Abstrippen entfernen. Es traten keine Masserückstände auf. Im Gegensatz zu Systemen auf Basis von Synthesekautschuk/Harz, wie sie z. B. in DE 33 31 016 C2 beschrieben werden, ist nach vergleichbarer UV-Exposition eine deutlich stärkere Restanfaßklebrigkeit vorhanden. Die Muster sind dadurch besonders für Verklebungen auf Glas und anderen transparenten UV-durchlässigen Substraten geeignet.

Ozon-Beständigkeit

Alle verklebten Musterproben ließen sich nach Exposition unter Ozonatmosphäre nach 6 Tagen problemlos von Stahlplatten durch Abstrippen entfernen. Die Musterproben zeigten eine ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Ozon. Im Gegensatz zu reinen Systemen auf Basis von Synthesekautschuk/Harz, wie sie z. B. in DE 33 31 016 C2 beschrieben werden, zeigten die mit Acrylatcopolymerisaten umhüllten Trägermaterialien aus Synthesekautschuk keine Schädigung der Oberfläche durch Ozonrißbildung und wiesen vergleichbare mechanische Eigenschaften (Reißfestigkeit, Höchstzugkraft) wie vor der Ozonlagerung auf. Im Vergleich zu Systemen

auf Basis von Synthesekautschuk/Harz, ist nach vergleichbarer Ozon-Exposition eine deutlich stärkere Restan-
faßklebrigkeit vorhanden.

Restmonomergehalt

5

Der nachgewiesene Restmonomergehalt liegt für Masse 1 bei $< 0,25$ Gew.-%. Untersucht wurden vorzugs-
weise dicke Massenschichten $> 500 \mu\text{m}$, wie sie beispielsweise durch Hotmelt-Prozesse zu erhalten sind. Damit
liegt der Gehalt an gesundheitsschädlichen Restmonomeren weit unter dem Gehalt, den UV-Acrylatpolymerisa-
te typischerweise besitzen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Erforderliche Stripkraft als Funktion der Wiederverwendbarkeit

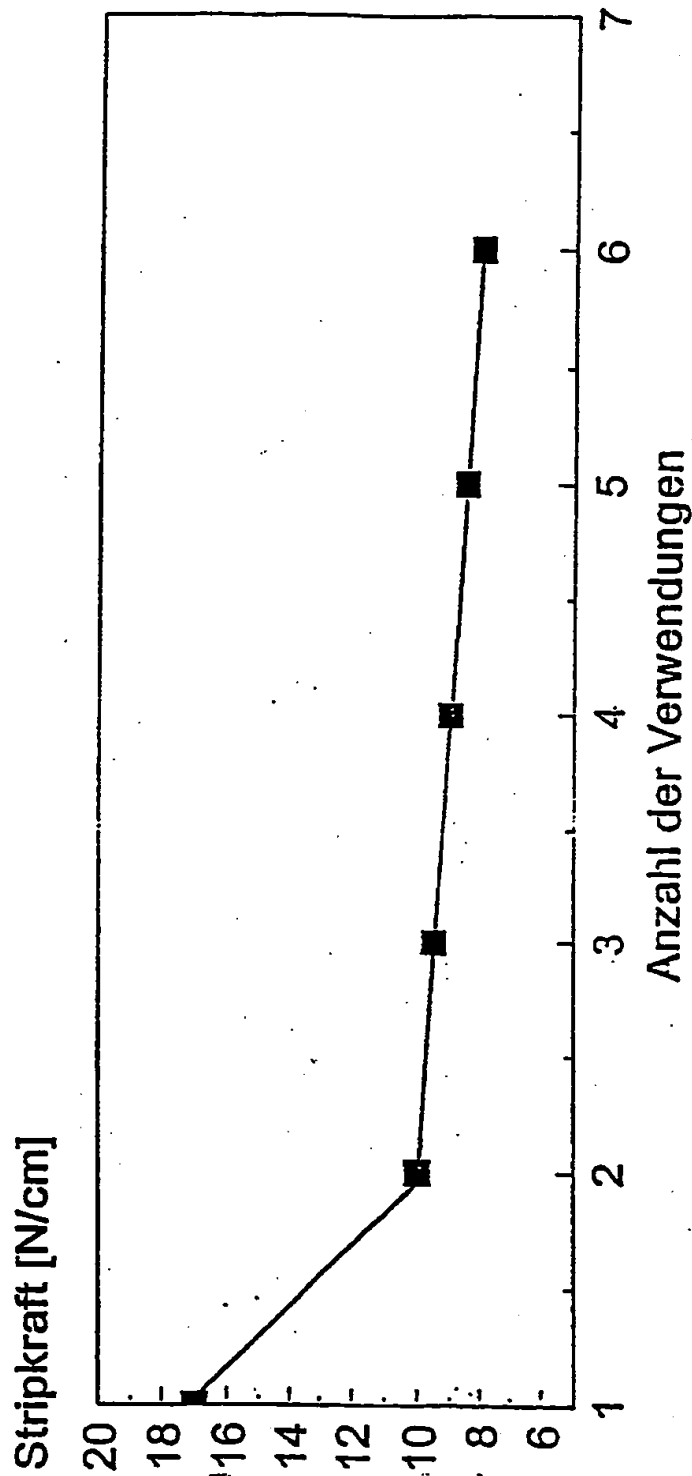


Abbildung 1:
Stripkraft als Funktion der Anzahl der Verwendungen
(Musterbeispiel 2b, Verklebungsfläche: 2 cm * 4 cm)

Lichtdurchlässigkeit

Produkte, die sich aus den beschriebenen Trägermaterialien und Acrylatcopolymerisaten als Haftklebeschicht

zusammensetzen, lassen sich als wasserklare, transparente Systeme realisieren. In harzfreien Systemen konnten keine spezifischen Absorptionsbereiche nachgewiesen werden. Systeme mit ungesättigten Harzen, wie z. B. in DE 33 31 016 C2 beschrieben, weisen üblicherweise deutlich sichtbare Verfärbungen auf.

Tabelle 1: Charakterisierung der Anwendungsbeispiele 1-6.

Anwendungsbereich	Trägerpolymer	Polymerdicke (µm)	Masse (g)	Klebeigenschaften (je Seite) (µm)	Produkt dicke (gesamt) (µm)	Seiten festigkeit (nach 6 d noch gehalten)	Höchst zugkraft (N/cm)	Reißkraft (N/cm)	Stirp. Kraft (N/cm)	Rückstellvermögen (%)	50% Modul (N/mm ²)	300% Modul (N/mm ²)
1 a)	Vector 4461	92	Beispiel 1 ¹⁾	630	1352	nach 6 d noch gehalten	36,5	763	18	> 95%	0,6	0,1
1 b)	Vector 4461	92	Beispiel 2 ¹⁾	50	192	"	24,6	732	18	> 95%	3,9	0,95
1 c)	Vector 4461	92	Beispiel 2 ¹⁾	50	192	"	24,2	728	18	> 95%	3,9	0,95
2 a)	Cariflex TR 1101	90	Beispiel 1 ¹⁾	630	1350	"	27,3	1129	18	> 99%	-	-
2 b)	Cariflex TR 1101	722	Beispiel 1 ¹⁾	60	842	"	155,1	1000	17	> 99%	3,7	0,8
3 a)	Stereon 841 A	429	Beispiel 1 ¹⁾	60	549	"	49	1346	24	> 90%	3,5	0,7
3 b)	Stereon 841 A	429	Beispiel 1+20% Foral 85 E ¹⁾	95	619	"	49	1346	21	> 90%	3,1	0,6
4	Kraton G 1657 X	574	Beispiel 1+20% Foral 85 E ¹⁾	95	784	"	95,4	823	18	> 97%	1,3	0,4
5	Walopur 2201 AU	150	Beispiel 1+0,5 % PV-Gelb GR 03 (Hoechst AG) ¹⁾	60	270	"	90,6	800	16	> 90%	5,9	2,2
6	Vector 4111 D	543	Beispiel 1 ¹⁾	60	663	"	112	1473	10	> 94%	1,4	0,5

1) Vernetzung der Haftklebemasse durch ES-Strahlung (70 kGy).

2) Chemische Vernetzung der Haftklebemasse. Dazu werden 0,0015 kg Desmodur L 75 (Bayer AG) (gelöst in Ethylacetat) und 0,003 kg Zinkchlorid (gelöst in Isopropanol) mit polymerisiertem Acrylatcopolymerisat (nach Beispiel 2) zusammengebracht und bei einer Temperatur T > 80° C vernetzt. Die Gewichtsangaben beziehen sich auf 1 kg Basispolymer (fest).

Patentansprüche

1. Mehrfache Verwendung eines Klebfolien-Laminats für Verklebungen, die durch Ziehen an dem Laminat in Richtung der Verklebungsebene rückstandsfrei wieder lösbar sind, wobei als Laminat ein solches aus
 - a) einem elastischen Träger mit einem Rückstellungsvermögen von mindestens 50% 5
 - b) mindestens einseitig beschichtet mit einem Lösungsmittel- oder Hotmeltacrylat-Haftkleber oder Dispersionsacrylat-Haftkleber.
 eingesetzt wird.
2. Verwendung eines Laminats nach Anspruch 1, worin der Acrylat-Haftkleber ein gleichmäßiges Vernetzungsprofil hat. 10
3. Verwendung eines Laminats nach Anspruch 1, worin der Träger beiderseits mit dem Acrylat-Haftkleber beschichtet ist.
4. Verwendung eines Laminats nach Anspruch 1, worin der Träger mittels physikalischer und/oder chemischer Vorbehandlung haftverbessernd ausgerüstet ist.
5. Verwendung eines Laminats nach Anspruch 1, worin der Träger ein Rückstellungsvermögen von mindestens 80% hat. 15
6. Verwendung eines Laminats nach Anspruch 1, worin der Träger als Elastomer, ggf. in Form eines Polymerblends und ggf. in vernetzter Form vorliegt.
7. Verwendung eines Laminats nach Anspruch 1, worin der Acrylat-Haftkleber ein solcher auf Basis eines Acrylat-Copolymerisats ist, der ggf. in Form eines Compounds mit Harzen, verschiedenen Acrylat-Copolymerisaten, weiteren polymeren Abmischkomponenten und/oder Additive vorliegt. 20
8. Verwendung eines Laminats nach Anspruch 7, worin das Acrylat-Copolymerisat ein solches aus Acrylsäureestern und Acrylsäure ist, insbesondere aus 2-Ethylhexylacrylat, Butylacrylat, N-terz-Butylacrylamid, Isooctylacrylat, Glycidylmethacrylat und Acrylsäure.
9. Verwendung eines Laminats nach Anspruch 1, worin der Träger eine Dicke von 50—1000 µm und der Haftkleber auf einer oder beiden Seiten je eine Dicke von 25—800 µm hat, wobei das Klebfolien-Laminat insgesamt eine Dicke von 75—2600 µm hat. 25
10. Verwendung eines Laminats nach Anspruch 1, worin das Klebfolien-Laminat eingefärbt, pigmentiert, gefüllt oder insbesondere wasserklar/transparent ist.
11. Klebfolien-Laminat nach einem der Ansprüche 1—10. 30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -